

Offenlegungsschrift 25 44 180

(11)

Aktenzeichen: P 25 44 180.9

(21)

Anmeldetag: 3. 10. 75

(22)

Offenlegungstag: 14. 4. 77

(43)

(30)

Unionspriorität:

(32) (33) (31)

(54)

Bezeichnung: Lichtschutzmittel für kosmetische Zwecke

(71)

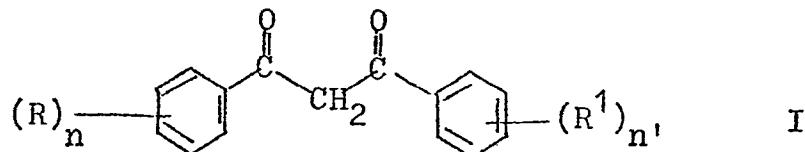
Anmelder: Merck Patent GmbH, 6100 Darmstadt

(72)

Erfinder: Welters, Reiner, Dipl.-Chem. Dr., 6100 Darmstadt-Eberstadt; Gehlhaus, Jürgen, Dipl.-Chem. Dr., 6148 Heppenheim; Möschl, Gernot, Ing.(grad.), 6101 Gräfenhausen

Patentansprüche

1. Verbindungen der allgemeinen Formel I



worin

R und R¹ geradkettiges oder verzweigtes Alkyl mit 1 - 8 C-Atomen,
 n eine ganze Zahl von 0 - 3 und
 n' eine ganze Zahl von 1 - 3

bedeutet,

mit der Einschränkung, daß, wenn n = 0, R¹ weder Monomethyl noch 2,4,6-Trimethyl bedeutet und daß, wenn n = n' mit der Bedeutung 1 oder 3 ist, R und R¹ nicht gleichzeitig Methyl oder 2,4,5-Trimethyl bedeuten.

2. Verwendung von Verbindungen der allgemeinen Formel I,

worin

R und R¹ geradkettiges oder verzweigtes Alkyl mit 1 - 8 C-Atomen,
 n eine ganze Zahl von 0 - 3 und
 n' eine ganze Zahl von 1 - 3

bedeutet,

zur Herstellung von fetthaltigen kosmetischen Zubereitungen.

2

3. Fetthaltige kosmetische Zubereitungen, dadurch gekennzeichnet, daß sie mindestens eine Verbindung der allgemeinen Formel I,

worin

R und R¹ geradkettiges oder verzweigtes Alkyl
mit 1 - 8 C-Atomen,
n eine ganze Zahl von 0 - 3 und
n' eine ganze Zahl von 1 - 3
bedeutet, enthalten.

Merck Patent Gesellschaft
mit beschränkter Haftung
D a r m s t a d t

1. Oktober 1975

Lichtschutzmittel für kosmetische Zwecke

Die Erfindung betrifft UV-Strahlen absorbierende Mittel für kosmetische Zwecke.

Es ist bekannt, daß die UV-Strahlen des Sonnenlichts nachhaltige Wirkungen auf die menschliche Haut haben. So verursachen Strahlen des Wellenlängenbereiches 280 bis 320 nm Sonnenbrand bzw. Erytheme. Aber auch die oft als erwünscht angesehenen "bräunenden" Strahlen des Wellenlängenbereiches 320 bis 400 nm (UV-A) können Zustand und Aussehen der Haut nachhaltig negativ beeinflussen. Sie können krankhafte Veränderungen der Haut, wie z.B. Lichtdermatosen, hervorrufen. Auch sind sie, vor allem bei langfristiger Einwirkung, verantwortlich für die im Vergleich zu von Kleidung geschützter Haut sehr viel raschere Alterung der dem Licht ausgesetzten Haut, insbesondere der Gesichtshaut. Für den Schutz vor Strahlen im Bereich 280 bis 320 nm (UV-B) sind bereits wirksame Mittel bekannt (z.B. aus der deutschen Patentschrift 2 051 824).

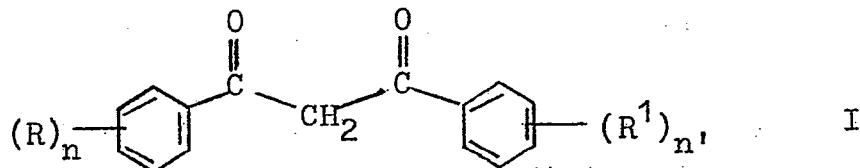
Dianisoylmethan, das in jüngster Zeit als UV-Filter eingesetzt wurde, absorbiert UV-Strahlung bis etwa 380 nm. Allerdings zeigt Dianisoylmethan im Bereich unterhalb 330 nm nur eine geringe Absorption und ist außerdem in gebräuchlichen kosmetischen Ölen und Fetten nur schwer löslich. Auch die als "Breitbandfilter" eingesetzten Methoxy- und Hydroxy-substituierten Benzophenone sind sehr schwer fettlöslich und zeigen außerdem auch nur bis etwa 340 nm ein befriedigendes Absorptionsverhalten.

Die Aufgabe bestand also darin, Mittel zu finden, die die menschliche Haut vor schädlicher UV-Strahlung schützen.

Solche Mittel sollten in einem geeigneten Medium einen Wirkstoff enthalten, der die Strahlen des Wellenlängenbereiches 285 bis 380 nm möglichst vollständig absorbiert, dabei ungiftig und hautverträglich ist, eine gute Löslichkeit in kosmetischen Ölen und vor allem auch eine hohe Lichtstabilität besitzt.

Es wurde nun gefunden, daß alkylsubstituierte Dibenzoylmethane sich hervorragend als Wirkstoffe zur Absorption von UV-A- und UV-B-Strahlung eignen, da sie Strahlung mit einer Wellenlänge von 285 bis 380 nm in geringer Konzentration praktisch vollständig absorbieren, eine sehr gute Lichtstabilität besitzen und vor allem sehr gut löslich sind in den in der Kosmetik gebräuchlichen Lösungsmitteln, vor allem auch in fetthaltigen Zubereitungen.

Gegenstand der Erfindung sind somit Verbindungen der allgemeinen Formel I



worin

R und R¹ geradkettiges oder verzweigtes Alkyl mit

1 - 8 C-Atomen,

n eine ganze Zahl von 0 - 3 und

n' eine ganze Zahl von 1 - 3

bedeutet

mit der Einschränkung, daß, wenn n = 0, R¹ weder

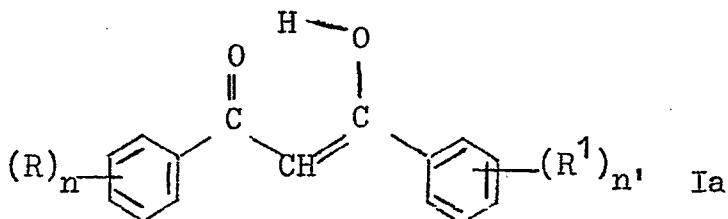
Monomethyl noch 2,4,6-Trimethyl bedeutet und daß,

wenn n = n' mit der Bedeutung 1 oder 3 ist, R und R¹

nicht gleichzeitig Methyl oder 2,4,5-Trimethyl

bedeuten.

Die Verbindungen der allgemeinen Formel I können auch in der zur Formel I tautomeren Form der allgemeinen Formel Ia vorliegen.



Es besteht dabei ein Gleichgewicht zwischen beiden Formen, das in vielen Fällen weitgehend auf Seite der Verbindungen der Formel Ia liegt. Werden im vorliegenden Fall die Verbindungen der allgemeinen Formel I genannt, so sollen damit gleichzeitig auch die Verbindungen der allgemeinen Formel Ia umfaßt sein.

Gegenstand der Erfindung sind auch fetthaltige kosmetische Zubereitungen, dadurch gekennzeichnet, daß sie mindestens eine Verbindung der allgemeinen Formel I,

worin

R und R¹ geradkettiges oder verzweigtes Alkyl mit

1 - 8 C-Atomen

n eine ganze Zahl von 0 - 3 und
n' eine ganze Zahl von 1 - 3
bedeutet,
enthalten.

Die Verbindungen der Formel I können nur in einem oder aber auch beiden Phenylkernen substituiert sein. Bevorzugt sind jedoch solche, die nur in einem Kern substituiert sind.

Ist n oder n' gleich 1, so ist der Substituent R oder R¹ bevorzugt in 2- oder 4-Stellung. Bei mehrfacher Substitution (n oder n' gleich 2 oder 3) ist die 2,4-, 2,6- oder 2,4,6-Substitution bevorzugt. Substitution in 3-Stellung oder auch z.B. 2,5- oder 3,5-Disubstitution ist jedoch ebenso möglich, und diese Verbindungen sind für die erfindungsgemäßen Zwecke ebenfalls sehr gut geeignet.

Wenn beide Phenylkerne substituiert sind, so kann die Substitution in beiden Kernen gleich sein, dies muß jedoch nicht der Fall sein. Es können ohne Schwierigkeiten Dibenzoylmethane hergestellt werden, die in beiden Phenylkernen unterschiedliche Substituenten tragen.

Als Alkylreste sind vor allem zu nennen:

Methyl, Äthyl, Propyl, Isopropyl, n-Butyl, iso-Butyl, sec-Butyl, t-Butyl, n-Pentyl, iso-Pentyl, neo-Pentyl, Hexyl, Heptyl und Octyl. Bei den höheren Alkylsubstituenten sind jeweils mehrere Isomere möglich.

Aus der Gruppe der Verbindungen der Formel I seien im einzelnen genannt:

- 2-Methyldibenzoylmethan
- 4-Methyldibenzoylmethan
- 4-Isopropyldibenzoylmethan
- 4-t-Butyldibenzoylmethan
- 2,4-Dimethyldibenzoylmethan
- 2,5-Dimethyldibenzoylmethan
- 4,4'-Diisopropyldibenzoylmethan

Die Verbindungen der Formel I sind gut bis ausgezeichnet löslich in kosmetischen Ölen und Fetten. 4-Methyldibenzoylmethan z.B. ist bereits dreimal so gut löslich in Paraffinöl wie das unsubstituierte Dibenzoylmethan, während z.B. 4-Isopropyldibenzoylmethan damit praktisch unbegrenzt mischbar ist.

Überraschend ist auch die gute Alkalistabilität der Verbindungen der Formel I im Gegensatz zu dem unsubstituierten Dibenzoylmethan. Auch alkalische kosmetische Formulierungen sind daher sehr gut lagerfähig.

Bemerkenswert ist auch die sehr gute Lichtstabilität der erfindungsgemäßen Verbindungen. So wurde im Xenotestversuch nach 24-stündiger Bestrahlung nur eine sehr geringe Zunahme der Durchlässigkeit beobachtet.

Die gute Fett- und Öllöslichkeit der erfindungsgemäßen Verbindungen ist sehr vorteilhaft, wenn Zubereitungen hergestellt werden sollen, die höhere Konzentrationen der erfindungsgemäßen Verbindungen enthalten. Obwohl die Absorptionsfähigkeit der erfindungsgemäßen Verbindungen sehr gut ist, können höhere Konzentrationen in Mitteln angebracht sein, die für sehr empfindliche Haut bestimmt sind oder die in Gegenden mit sehr intensiver Sonnenbestrahlung angewendet werden sollen.

Die Verbindungen der Formel I sind zum Teil bekannt, können aber alle nach an sich bekannten Methoden hergestellt werden.

So kann z.B. an Benzylidenacetophenone (durch Kondensation von substituierten Benzaldehyden mit gegebenenfalls ebenfalls substituierten Acetophenonen erhältlich) die in einem oder beiden Phenylkernen gleich oder ungleich durch Alkylgruppen substituiert sind, Brom addiert werden. Umsetzung des entstehenden Dibromids mit Basen, wie z.B. Natriummethylat oder Äthylat, liefert dann die entsprechenden substituierten Dibenzoylmethane.

Ausgehend von substituierten Acetophenonen können unsymmetrisch oder symmetrisch substituierte Dibenzoylmethane hergestellt werden durch Umsetzung mit, gegebenenfalls substituierten, Benzoesäureestern unter Einwirkung von starken Basen, wie z.B. Natriumamid.

Symmetrisch substituierte Dibenzoylmethane können auch durch Umsetzung von Arylcabsonsäurevinylestern mit Aluminiumchlorid unter Friedel-Crafts-Bedingungen hergestellt werden (siehe J. Org. Che. 36, 1447 (1971)).

Man kann aus den Verbindungen der Formel I durch Zusatz von Salben- oder Cremegrundlagen fettende oder nicht fettende Lichtschutzsalben und Hautcrèmes oder durch Mischung mit Lösungsmitteln, gegebenenfalls unter Zusatz von Emulgatoren, flüssige Lichtschutz- und Hautpflegepräparate herstellen. Geeignete Lösungsmittel sind beispielsweise: Kohlenwasserstoffe, wie festes oder flüssiges Paraffin, Kristallöl, Ceresin, Ozokerit, Montanwachs und pflanzliche oder tierische Öle, Fette und Wachse, wie Oliven-, Erd- oder Carnaubawachs, Wollfett, Walrat; außerdem Fettsäuren und Fettsäureester wie Stearinsäure, Palmitinsäure, Ölsäure, Glycerinmono- oder -distearat, Gly-

cerinmonooleat, Isopropylmyristat, Isopropylstearat, Butylstearat, Alkohole, wie Äthyl-, Isopropyl-, Cetyl-, Stearyl-, Palmityl-, Hexyldodecylalkohol. Auch mehrwertige Alkohole wie Glykol, Glycerin, Sorbit, die gleichzeitig als Feuchthaltemittel dienen, können hierbei verwendet werden. Geeignete Zusatzstoffe sind z.B. Emulgatoren der Systeme Öl in Wasser und Wasser in Öl, wobei die handelsüblichen ionogenen oder nicht ionogenen, kationen- oder anionenaktiven bzw. ampholytischen Emulgatoren in Frage kommen. Auch Verdickungsmittel, wie Methyl-, Äthyl- oder Carboxymethylcellulose, Polyacrylsäure, Traganth, Agar-Agar, Gelatine, können zugesetzt werden. Ferner können nach Bedarf oder nach Belieben noch weitere Zusatzstoffe wie Parfums, Konservierungsmittel und/oder physiologisch unbedenkliche Farbstoffe hinzugefügt werden.

Die erfindungsgemäßen Zubereitungen können zusätzlich einen oder mehrere andere UV-Absorber enthalten, z.B. p-Methylbenzyliden-D,L-campher bzw. dessen Sulfonsäure-Na-Salz oder 2-Phenylbenzimidazol-5-sulfonsäure-Natriumsalz, 3,4-Dimethylphenylglyoxylsäure-Natriumsalz, 4-Phenylbenzophenon, 4-Phenylbenzophenon-2'-carbonsäure-isoctylester, p-Methoxyzimtsäureester, 2-Phenyl-5-methylbenzoxazol, p-Dimethylaminobenzoesäureester.

Die Verbindungen der Formel I sind in den erfindungsgemäßen Zubereitungen in wirksamen Konzentrationen enthalten. Der Gehalt ist an sich nicht kritisch und weitgehend vom Verwendungszweck abhängig. Im allgemeinen enthalten die erfindungsgemäßen Zubereitungen 0,5 - 15 Gew.% an Verbindungen der Formel I. Bevorzugt sind solche Zubereitungen, die 1,5 - 8,0 Gew.% an Verbindungen der Formel I enthalten. Enthalten die erfindungsgemäßen Zubereitungen zusätzlich noch andere UV-Absorber, so bewegt sich der Gesamtgehalt an UV-absorbierenden Verbindungen meist zwischen 0,5 und 15 Gew.% vorzugsweise zwischen 0,5 und 10 Gew.%

Beispiele für die erfindungsgemäßen Mittel

Beispiel 1

Hautschutzöl

4-Isopropyldibenzoylmethan	4 g
Isopropylmyristat	15 g
Paraffin flüssig	ad 100 g
Parfum	nach Belieben

Das Isopropyldibenzoylmethan wird unter leichtem Rühren in der Ölgrundlage gelöst.

Beispiel 2

Hautschutzgel

4-Isopropyldibenzoylmethan	4 g
Paraffin flüssig	19 g
C_8-C_{12} -gesättigte Fettsäuren-	
Triglyceride	15 g
Isopropylmyristat	5 g
Pyridoxol-tris-palmitinsäureester	0,1 g
Vaseline weiß	ad 100 g
Parfum nach Belieben	

4-Isopropyldibenzoylmethan und Pyridoxoltrispalmitat werden unter Rühren mit den Fettbestandteilen gelöst. Anschließend wird parfümiert.

Beispiel 3

Hautschutzschaum (Oe/W-Emulsion)

1) 4-Isopropyldibenzoylmethan	4 g
Isopropylmyristat	10 g
2-Octyldodecanol	5 g
Stearinsäure	3,5 g
Cetylalkoholäthoxylat	8,5 g

2) 4-Hydroxybenzoësäuremethylester 0,1 g
 Wasser ad 100,0 g
 Parfum nach Belieben

4-Isopropyldibenzoylmethan wird in der auf 75° erhitzten Fettschmelze gelöst, diese in die gleich heiße Wasserphase eingerührt und bei etwa 40° parfümiert.

Beispiel 4

Hautschutzcreme (W/Oe)

4-Isopropyldibenzylmethan	4 g
Walrat	3 g
Glycerinmonostearat	2 g
4-Hydroxybenzoësäurepropylester	0,25 g
Vaseline mit emulgierenden	
Lanolinalkoholen	42 g
4-Hydroxybenzoësäurepropylester-	
Na-Salz	0,25 g
Wasser	ad 100 g
Parfum nach Belieben	

Beispiel 5

Hautschutzmilch (Oe/W)

1) 4-Isopropyldibenzoylmethan 4 g
 Paraffin flüssig 15 g
 C₈-C₁₂-gesättigte Fettsäuren-
 Triglyceride 5 g
 Isopropylmyristat 3 g
 Cetylalkohol 2,5 g
 Sorbitanmonostearat 1,8 g
 Polyoxyäthylensorbitanmonostearat 2,7 g

2) 4-Hydroxybenzoësäuremethylester 0,2 g

Karion F flüssig 3 g

Wasser ad 100 g

Parfüm nach Belieben

4-Isopropyldibenzoylmethan wird in der auf 75° erwärmteten Fettphase 1) gelöst. Diese wird mit der ebenfalls 75° heißen Wasserphase 2) versetzt. Anschließend wird parfümiert und homogenisiert.

Beispiel 6

Hautschutzcreme (Oe/W)

a) 4-Isopropyldibenzoylmethan 16 g

Ceresinwachs 5 g

C₈-C₁₂ gesättigte Fettsäuren/
Triglyceride 10 g

Cetylalkohol 1,5 g

Emulgatormischung mit Stearyl- und
Cetylalkohol und deren Aethylenoxid-
additionsprodukte 8 g

4-Hydroxybenzoësäurepropylester 0,1 g

b) Glycerin 1,5 g

Propandiol- (1,2) 1,5 g

Sorbitlösung (70 %ig) 4 g

4-Hydroxybenzoësäurepropylester,
Natriumsalz 0,15 g

Wasser ad 100 g

c) Parfüm

Die auf ca. 75°C erwärzte Wasserphase b)
wird in die gleichermaßen temperierte, ge-
schmolzene Fettphase a) eingerührt. Bei ca.
40°C wird parfümiert c) und anschließend homogenisiert.

Beispiel 7

Hautschutzcreme (Oe/W)

a) 4,4'-Diisopropyldibenzoylmethan 8 g
 Ceresinwachs 5 g
 C₈-C₁₂-gesättigte Fettsäuren Triglyceride 10 g
 Cetylalkohol 1,5 g
 Emulgatormischung mit Stearyl- und Cetyl-
 alkohol und deren Aethylenoxidadditions-
 produkte 8 g
 4-Hydroxybenzoësäurepropylester 0,1 g

b) Wasserphase wie Beispiel 6

c) Parfüm nach Belieben
 Herstellungsweise wie Beispiel 6

Beispiel 8

Hautschutzcreme (W/Oe)

a) 4,4'-Diisopropyldibenzoylmethan 8 g
 Cetylalkohol 1,5 g
 Bienenwachs 1,5 g
 Paraffin, flüssig 3 g
 Cholesterin 1 g
 C₈-C₁₂-gesättigte Fettsäuren Triglyceride 8 g
 Mischung von Glycerin- u. Sorbitanfett-
 säureestern, wachshaltig 9 g
 Ceresin 5 g
 Glycerin- und Sorbitanfettsäureester,
 teilweise äthoxyliert 6 g
 Walrat 2 g
 4-Hydroxybenzoësäurepropylester 0,1 g

b) Wasserphase wie Beispiel 6

c) Parfüm nach Belieben
 Herstellungsweise wie Beispiel 6

Beispiel 9

Hautschutzcreme (Oe/W)

a) 2,5-Dimethyldibenzoylmethan	12 g
Cetylalkohol	1,5 g
C ₈ -C ₁₂ -gesättigte Fettsäuren Triglyceride	10 g
Ceresin	5 g
Emulgatormischung mit Stearyl- und Cetylalkohol und deren Aethylenoxidadditionsprodukte	8 g
4-Hydroxybenzoësäurepropylester	0,1 g

b) Wasserphase wie Beispiel 6.

c) Parfüm nach Belieben

Herstellungsweise wie Beispiel 6

Beispiel 10

Hautschutzcreme (W/Oe)

a) 2,5-Dimethyldibenzoylmethan	10 g
C ₈ -C ₁₂ -gesättigte Fettsäuren Triglyceride	5 g
Walrat	3 g
Glycerinmonostearat	3 g
Vaseline mit emulgierenden Lanolinalkoholen	37 g
4-Hydroxybenzoësäurepropylester	0,1 g

b) Wasserphase wie Beispiel 6

c) Parfüm nach Belieben

Herstellungsweise wie Beispiel 6

Beispiel 11

Hautschutzmilch (Oe/W)

a) 2-Methyldibenzoylmethan 8 g
 Cetylalkohol 2,5 g
 Paraffin, flüssig 5 g
 C₈-C₁₂-gesättigte Fettsäuren Triglyceride 6 g
 Ceresin 5 g
 Sorbitanmonostearat 1,8 g
 Polyoxyäthylensorbitanmonostearat 2,7 g
 4-Hydroxybenzoësäurepropylester 0,1 g

b) Wasserphase wie Beispiel 6

c) Parfüm nach Belieben
 Herstellungsweise wie Beispiel 6

Beispiel 12

Hautschutzcreme (W/Oe)

a) 2-Methyldibenzoylmethan 6 g
 Walrat 3 g
 Glycerinmonostearat 2 g
 Vaseline mit emulgierenden Lanolinalkoholen 40 g
 4-Hydroxybenzoësäurepropylester 0,1 g

b) Wasserphase wie Beispiel 6

c) Parfüm nach Belieben
 Herstellungsweise wie Beispiel 6

Beispiel 13

Hautschutzcreme (Oe/W)

a) 2,4-Dimethyldibenzoylmethan	6 g
Vaseline	10 g
Isopropylmyristat	10 g
Stearyl- und Cetylalkohol, zu etwa 10% sulfatiert	15 g
4-Hydroxybenzoësäurepropylester	0,1 g

b) Wasserphase wie Beispiel 6

c) Parfüm nach Belieben

Herstellungsweise wie Beispiel 6

Beispiel 14

Hautschutzcreme (Oe/W)

a) 4-Methyldibenzoylmethan	4 g
C ₈ -C ₁₂ -gesättigte Fettsäuren Triglyc- eride	5 g
Vaseline	5 g
Ceresin	4 g
Isopropylmyristat	8 g
Stearyl- und Cetylalkohol, zu. ca. 10% sulfatiert	15 g
4-Hydroxybenzoësäurepropylester	0,1 g

b) Wasserphase wie Beispiel 6

c) Parfüm nach Belieben

Herstellungsweise wie Beispiel 6

Beispiel 15

Hautschutzcreme (Oe/W)

a)	4-t-Butyldibenzoylmethan	2 g
	C ₈ -C ₁₂ -gesättigte Fettsäuren Triglyceride	6 g
	Ceresin	4 g
	Vaseline	4 g
	Isopropylmyristat	4 g
	Stearyl- und Cetylalkohol, zu etwa 10 % sulfatiert	15 g
	4-Hydroxybenzoësäurepropylester	0,1 g

b) Wasserphase wie Beispiel 6

c) Parfüm nach Belieben

Herstellungsweise wie Beispiel 6

Herstellungsbeispiele für die Wirkstoffe

A

In eine Lösung von 55,4 g p-Toluylidenedacetophenon in 250 ml Chloroform tropft man bei 5 bis 10° 40 g Brom ein und saugt die gegen Ende der Reaktion ausfallenden Kristalle ab, wäscht mit Methanol und trocknet. Die so erhaltenen 87,5 g 1-Benzoyl-2-p-tolyl-1,2-dibromäthan, Fp. 168°, gibt man portionsweise in 180 ml methanolische Natriummethylatlösung, die 2 Mol Methylat pro Mol Bromverbindung enthält. Nach zweistündigem Kochen versetzt man mit HCl, kocht 5 Minuten, gibt Wasser zu und kühlt, wobei 35 g 4-Methyldibenzoylmethan auskristallisieren, Fp. 84°.

B

Zu einer Suspension von 29,7 g Natriumamid in 400 ml Toluol tropft man zunächst 61,5 g Isopropylacetophenon und dann 51,7 g Benzolsäuremethylester und lässt über Nacht bei Raumtemperatur röhren. Nach Zugabe von Wasser und Ansäuern trennt man die organische Phase ab, entfernt das Lösungsmittel, destilliert, kristallisiert das übergehende Öl aus Methanol und erhält so 54 g 4-Isopropyldibenzoylmethan, Fp. 46°.

C

Eine Suspension von 39 g Natriumamid in 540 ml Toluol versetzt man mit 88 g 4-t-Butylacetophenon und anschließend mit 87 g Benzoesäuremethylester, lässt über Nacht röhren, säuert dann an, trennt die organische Phase ab,

wäscht sie, entfernt das Lösungsmittel, destilliert und kristallisiert das übergehende Öl. Man erhält so 80 g 4-t-Butyldibenzoylmethan, Fp. 97°.

D

Analog Beispiel 3 erhält man, ausgehend von 2-Methylacetophenon und Benzoesäuremethylester, 2-Methyldibenzoylmethan, Kp 0,04 157°.

E

Analog Beispiel 3 erhält man, ausgehend von 4-Methylacetophenon und Benzoesäuremethylester, 4-Methyldibenzylmethan, Fp. 84°.

F

Analog Beispiel 3 erhält man, ausgehend von 4-Isopropylacetophenon und 4-Isopropylbenzoesäuremethylester, 4,4'-Diisopropyldibenzoylmethan, Fp. 48°.

G

Analog Beispiel 3 erhält man, ausgehend von 4-n-Octylacetophenon und Benzoesäuremethylester, 4-n-Octyldibenzoylmethan, Kp 0,15 232 - 240°.

H

Analog Beispiel 3 erhält man, ausgehend von 2,4-Dimethylacetophenon und Benzoesäuremethylester, 2,4-Dimethyldibenzoylmethan, Fp. 62°.

I

Analog Beispiel 3 erhält man, ausgehend von 2,5-Dimethylacetophenon und Benzoesäuremethylester, 2,5-Dimethyldibenzoylmethan, Kp 0,01 182°.

709815/1171